

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 787 679 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
06.08.1997 Patentblatt 1997/32

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C01B 3/58, C01B 3/32,  
H01M 8/06

(21) Anmeldenummer: 96120060.7

(22) Anmeldetag: 13.12.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
FR GB IT

(30) Priorität: 30.01.1996 DE 19603222

(71) Anmelder: DAIMLER-BENZ  
AKTIENGESELLSCHAFT  
70567 Stuttgart (DE)

(72) Erfinder:

- Böhm, Gustav  
88662 Überlingen (DE)
- Stanef, Theodor  
88699 Bermatingen (DE)
- Steinwandel, Jürgen, Dr.  
88690 Oberuhldingen (DE)

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung eines wasserstoffreichen, kohlenmonoxidarmen Gases

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Gewinnung eines für die Speisung von Niedertemperatur-Brennstoffzellen in Elektrofahrzeugen geeigneten, wasserstoffreichen, kohlenmonoxidarmen Gases, wobei mittels einer Methanolreformierungsreaktion unter Verwendung eines Cu- und  $ZrO_2$ -haltigen Katalysatormaterials ein wasserstoffreiches Gasgemisch erzeugt und das darin enthaltende Kohlenmonoxid in einem nachgeschalteten Prozeß auf eine Konzentration von weniger als etwa 100ppm ver-

ringert wird.

Erfindungsgemäß erfolgt die CO-Entfernung in dem nachgeschalteten Prozeß mittels selektiver Methanisierung unter Verwendung eines Ru- und  $TiO_2$ -haltigen Katalysatormaterials und/oder mittels selektiver Oxidation unter Verwendung eines Pt- und  $TiO_2$ -haltigen Katalysatormaterials.

Verwendung in brennstoffzellenbetriebenen Elektrofahrzeugen.

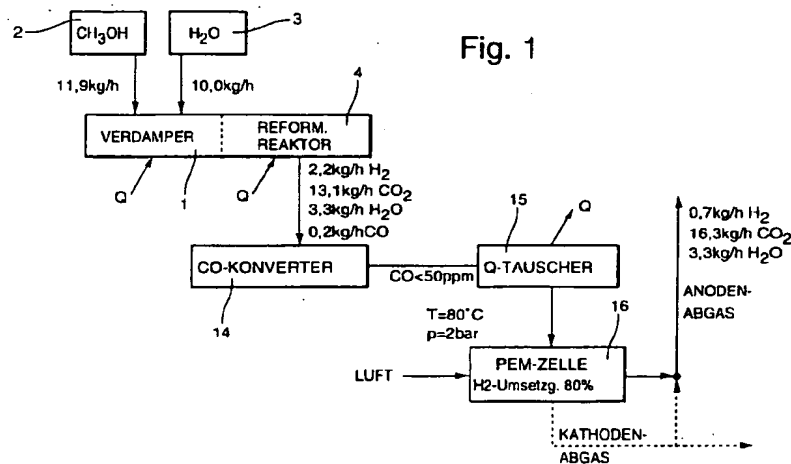


Fig. 1

EP 0 787 679 A1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Gewinnung eines wasserstoffreichen, kohlenmonoxidarmen Gases, das insbesondere für die Speisung von Niedertemperatur-Brennstoffzellen in Elektrofahrzeugen verwendbar ist, wobei mittels einer Methanolreformierungsreaktion unter Verwendung eines Cu- und  $ZrO_2$ -haltigen Katalysatormaterials aus Methanol ein wasserstoffreiches Gasgemisch erzeugt wird, dessen CO-Gehalt in einem nachgeschalteten Prozeß auf weniger als 100ppm verringert wird.

Ein derartiges Verfahren und eine derartige Vorrichtung sind in der Patentschrift US 4.840.783 offenbart. Das Bereitstellen der Cu-Komponente im Reformierungsreaktor beinhaltet dort z.B. das Einbringen von CuO in den Reaktor und das anschließende Reduzieren desselben zu elementarem Kupfer mittels Durchleiten eines  $N_2/H_2$ -Gemisches mit einem  $H_2$ -Gehalt von 3% bei Temperaturen zwischen 100°C und 270°C für 72h. Das Ausgangsgasgemisch des Methanolreformierungsreaktors wird in einer nachgeschalteten Stufe zur Verringerung der CO-Konzentration einer selektiven Methanisierung unterworfen.

Eine detaillierte Prozeßführung zur selektiven Methanisierung ist in der Patentschrift US 3.615.164 offenbart, wobei dort ein Ruthenium- oder Rhodium-Katalysator auf einem Aluminiumoxid-Trägermaterial verwendet wird. Mit diesem Verfahren läßt sich die CO-Konzentration im Gasgemisch auf weniger als 100ppm absenken. Neben der selektiven Methanisierung kann bekanntermaßen der CO-Gehalt in einem wasserstoffreichen Gasgemisch alternativ durch selektive Oxidation unter Verwendung eines Platin-, Rhodium- oder Ruthenium-Katalysatormaterials auf einem  $Al_2O_3$ -Träger, siehe die Patentschrift US 3.631.073, oder durch selektive Wasserstoffabtrennung mittels einer aus einer Palladium-Legierung bestehenden Membran, siehe die Offenlegungsschrift JP 62-105901 (A), verringert werden.

In Chemical Abstracts, Band 115, 1991, Nr. 240892d ist die Charakterisierung eines Ruthenium/Titan-Katalysators zur selektiven Methanisierung von Kohlendioxid bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck erwähnt.

In Chemical Abstracts, Band 74, 1971, Nr. 35106u, ist die selektive Methanisierung von Kohlenmonoxid in einem Gasgemisch, das Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid enthält, bei Temperaturen im Bereich zwischen 125°C und 300°C unter Verwendung rutheniumhaltiger Katalysatoren angegeben.

In den Offenlegungsschriften EP 0 650 922 A1 und EP 0 650 923 A1 sind Verfahren und Vorrichtungen zur katalytischen Entfernung von Kohlenmonoxid in einem wasserstoffreichen Gas mittels selektiver Oxidation und/oder selektiver Methanisierung beschrieben. Für die selektive Oxidation werden  $Pt/Al_2O_3$ -,  $Ru/Al_2O_3$ - oder Pt-Zeolith-Trägerkatalysatormaterialien vorgeschlagen. Zur selektiven Methanisierung wird die Ver-

wendung eines  $Ru/Ri_2O_3$ -Trägerkatalysatormaterials vorgeschlagen.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Verfahrens und einer Vorrichtung der eingangs genannten Art zugrunde, mit denen sich mit möglichst geringem Aufwand innerhalb eines mobilen Systems ein zur Speisung von Niedertemperatur-Brennstoffzellen geeignetes, wasserstoffreiches und kohlenmonoxidarmes Gas gewinnen läßt.

Dieses Problem wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 5 gelöst. Hierbei zeigt sich, daß durch die Kombination einer Methanolreformierungsreaktion unter Verwendung eines Cu- und  $ZrO_2$ -haltigen Katalysatormaterials mit einer nachgeschalteten Kohlenmonoxidentfernung mittels selektiver Methanisierung an einem speziellen Ruthenium-Katalysatormaterial mit  $TiO_2$ -Träger und/oder mittels selektiver Oxidation unter Verwendung eines Platin-Katalysatormaterials mit  $TiO_2$ -Träger eine sehr hohe Methanolumsatzrate von über 98% bei hoher integraler Katalysatorbelastung von bis zu  $10Nm^3H_2/kg_{kat}h$  sowie eine CO-Konzentration von weniger als 100ppm, vorzugsweise unter 50ppm, erreicht werden können.

In einer Weiterbildung der Erfindung nach Anspruch 2 ist vorgesehen, die Cu-Komponente des Katalysators dadurch bereitzustellen, daß CuO mittels eines  $N_2/H_2$ -Gemisches mit einem  $H_2$ -Gehalt von mehr als 5% und bis zu 20% reduziert wird, wodurch ein ausreichend aktives Katalysatormaterial erhalten wird, das die oben genannte, hohe integrale Katalysatorbelastung bewältigt, wozu außerdem eine isotherme Reaktionsführung mit hoher Gasströmungsgeschwindigkeit beitragen kann.

Es zeigt sich, daß für die selektive Oxidation des Kohlenmonoxids eine in Anspruch 3 angegebene Zusammensetzung des  $TiO_2$ -haltigen Katalysatorträgermaterials günstig ist.

Von Vorteil für die selektive Methanisierung und/oder die selektive Oxidation ist des weiteren eine in Anspruch 4 angegebene instationäre Reaktionsführung mit periodisch wechselnder Strömungsrichtung bei Temperaturen unterhalb von 200°C bzw. 120°C, wobei beide Arten der selektiven CO-Umwandlung gekoppelt angewendet werden können.

Eine nach Anspruch 6 weitergebildete Vorrichtung beinhaltet einen speziell auf eine hohe integrale Katalysatorbelastung mit hoher Methanolumsatzrate ausgelegten Methanolreformierungsreaktor in Rohrbündel-Bauweise.

Gemäß Anspruch 7 ist zur Verbesserung der Wärmeübertragungsfähigkeit der Rohrbündelanordnung des Methanolreformierungsreaktors vorgesehen, das oder die Reaktionsrohre auf ihrer dem Temperierfluid zugewandten Seite mit Wärmeübertragungsrippen und/oder auf ihrer dem Katalysatormaterial zugewandten Seite mit Wärmeleitungsstegen zu versehen.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist

in den Zeichnungen dargestellt und wird nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigen:

- Fig. 1 ein Blockdiagramm einer Vorrichtung zur Gewinnung eines wasserstoffreichen, kohlenmonoxidarmen Gases für die Speisung einer PEM-Brennstoffzelle eines Elektrofahrzeuges und
- Fig. 2 eine Längsschnittansicht eines in der Vorrichtung von Fig. 1 verwendeten Methanolreformierungsreaktors in U-Rohrbündel-Bauweise.

Fig. 1 zeigt in einer schematischen Übersichtsdarstellung die erforderlichen Reaktions- und verfahrenstechnischen Komponenten und Schritte zur Gewinnung eines im wesentlichen aus Wasserstoff bestehenden Gases, das zur Speisung einer PEM-Brennstoffzelle in einem mobilen Elektroantrieb verwendet werden kann, aus leicht in flüssiger Form im Fahrzeug speicherbarem Methanol. Die in Fig. 1 angegebenen Massenströme beziehen sich auf eine Reaktorleistung von  $25 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{h}$ .

Bei der Anlage von Fig. 1 wird einem Verdampfer (1) Methanol aus einem Methanoltank (2) mit einer Rate von  $11,9 \text{ kg/h}$  und Wasser aus einem Wasserspeicher (3) mit einer Rate von  $10,0 \text{ kg/h}$  zugeführt. Im Verdampfer (1) werden die späteren Reaktionspartner Methanol und Wasser gemeinsam oder getrennt im gewünschten Stöchiometrieverhältnis unter Zuführung von Wärme (Q) verdampft und auf eine Reaktoreingangstemperatur von ca.  $250^\circ\text{C}$  überhitzt. Das überhitzte Methanol/Wasser-Gasgemisch wird in einen Methanolreformierungsreaktor (4) eingespeist, in welchem die Methanolreformierungsreaktion bei einem Druck von bis zu 10 bar, vorzugsweise von ca. 5 bar und einer Temperatur zwischen  $220^\circ\text{C}$  und  $280^\circ\text{C}$  erfolgt.

In Fig. 2 ist ein für die Methanolreformierung geeigneter Reaktor mit U-Rohrbündel-Aufbau dargestellt. Die Anforderungen an den Reaktor für den fahrzeugspezifischen Einsatz sind neben den oben genannten Druck- und Temperaturbereichen durch folgende, die Auslegung des Reaktors bestimmende Parameter gegeben. Der Methanolumsatz ist größer 98%, und der CO-Gehalt im Ausgangsgasgemisch liegt unter 2%, die Konzentration sonstiger Begleitprodukte unter 1000 ppm. Die Reaktordynamik liegt für Lastsprünge von etwa 100% im Sekundenbereich, und die integrale Katalysatornutzung liegt vorzugsweise über  $4 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{kg}_{\text{Kat}}\text{h}$ . Des weiteren liegt die Stöchiometrie des zugeführten Gasgemischs  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  zwischen 1:1,3 und 1:2,0. Diese Anforderungen sind nur durch den Einsatz hochaktiver und selektiv arbeitender Katalysatoren in Verbindung mit einer optimierten Verfahrensführung erreichbar, da thermodynamisch die Reaktion zu den gewünschten Produkten  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  keinesfalls favorisiert ist. Die gewünschten Umsetzungs-raten von größer als 98% erfordern Reaktionstemperaturen von mehr als  $200^\circ\text{C}$ , wobei hohe Reaktionsdrücke die Ausbeute thermodynamisch gese-

hen verschlechtern. Dieser Druckeffekt ist jedoch nicht besonders stark ausgeprägt und durch moderate Temperaturerhöhung kompensierbar, sofern der absolute Druck 20 bar nicht überschreitet.

Sowohl aus allgemeinen betriebstechnischen Gründen als auch hinsichtlich der thermodynamischen CO-Produktion ist andererseits eine möglichst geringe Betriebstemperatur wünschenswert. Daraus leitet sich der Bedarf nach Verwendung von metallhaltigen Katalysatorsystemen mit hoher Aktivität ab. In dieser Hinsicht besonders aktive Edelmetallkatalysatoren der Platingruppe produzieren allerdings neben den gewünschten Reaktionsprodukten vergleichsweise viel Methan, was analog auch für nickelhaltige Katalysatoren gilt. Es hat sich gezeigt, daß zu diesem Zweck Niedertemperaturkatalysatoren auf Cu/ZnO-Basis mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und besonders mit  $\text{ZrO}_2$ -Trägermaterial geeignet sind, wie sie für die Methanolsynthese gebräuchlich sind.

Damit allein läßt sich allerdings die wegen der für mobile Anwendungen geforderten Reaktorkompaktheit erforderliche, vergleichsweise hohe integrale Katalysatorbelastung von mindestens  $4 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{kg}_{\text{Kat}}\text{h}$  nicht erzielen. Ergänzend wird daher vorliegend ein aufgrund der endothermen Bruttoreaktion erforderlicher hoher Wärmefluß in das Katalysatorbett eingebracht, wozu der Reaktor speziell ausgelegt ist.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, beinhaltet der Methanolreformierungsreaktor (4) eine Rohrbündelanordnung mit mehreren, vom Reformierungsgasgemisch durchströmten U-Rohren (5), die sich vertikal in einer von einem Thermoöl (7) durchströmten Kammer (6) befinden, wobei das Thermoöl (7) innerhalb der Kammer (6) von einem im unteren Bereich angeordneten Einlaß (8) entlang der U-Rohre (5) zu einem im oberen Bereich angeordneten Auslaß (9) strömt. Ersichtlich kann daher für das Gasgemisch eine Parallel- oder Gegenstromführung relativ zur Thermoölströmung eingesetzt werden. Das Gasgemisch wird dabei in etwa mit derjenigen Temperatur in den Reaktor (4) eingeleitet, die das eintretende Thermoöl (7) besitzt. Als Rohrmaterial wird ein metallischer Werkstoff, vorzugsweise Edelstahl, eingesetzt. Im Inneren enthalten die Rohre (5) ein Katalysatorbett mit dem Cu-haltigen Katalysatormaterial mit  $\text{ZrO}_2$ -haltigem Träger in Form einer Pelletschüttung. Die Rohre sind auf ihrer Außenseite mit Wärmeübertragungsrippen (10) versehen, um den Wärmeübergang von dem erhitzten Thermoöl (7) in das Rohrinne zu fördern. Dem gleichen Zweck dienen an der Rohrinne-seite vorgesehene, nicht gezeigte Wärmeleitungsstege. Zur Verbesserung des Wärmeeintrages in das Katalysatorbett im Rohrinne trägt außerdem eine hohe Gasströmungsgeschwindigkeit bei, wobei ein ausreichender Wärmeeintrag bei gleichzeitig hoher mittlerer Strömungsgeschwindigkeit grundsätzlich geringe Reaktionsrohrdurchmesser erfordert. An verschiedenen Stellen sind Temperaturmeßsonden ( $T_1$  bis  $T_8$ ) zur Überwachung der Einhaltung der Temperaturbedingungen in den Reaktor (4) eingebracht.

Andererseits ergibt die erforderliche Anpassung

der Pelletdurchmesser an die Rohrdurchmesser zur Berücksichtigung des Problems der Randgängigkeit eine praktische Limitierung hinsichtlich des minimal möglichen Reaktionsrohrdurchmessers, da kleine Katalysatorpelletdurchmesser einen höheren Strömungswiderstand bedeuten und somit der Gegendruck rasch ansteigt, was den Wirkungsgrad beeinträchtigt. Es hat sich gezeigt, daß günstige Verhältnisse dann erreicht werden, wenn der mittlere Pelletdurchmesser zwischen 1/5 und 1/10 des Rohrrinnendurchmessers beträgt und der Rohrrinnendurchmesser zwischen 1 cm und 2,5 cm beträgt, wobei der obere Wert wegen ansonsten nicht mehr kompensierbaren Wärmetransportproblemen nicht überschritten werden sollte.

Für das Cu-haltige Katalysatormaterial sind im Hinblick auf spätere Langzeitbeständigkeit definierte Aktivierungsbedingungen entscheidend. Vor Gebrauch liegt zur besseren Handhabung das Kupfer ganz oder teilweise als stabiles CuO vor. Nach Beschickung der Reaktionsrohre (5) mit entsprechend größenangepaßter Katalysatorkörnung wird die Katalysatorschüttung durch Reduktion des Kupferoxides zu elementarem Kupfer aktiviert. Dazu wird ein  $N_2/H_2$ -Gemisch mit einem  $H_2$ -Gehalt von mindestens 5% und höchstens 20% eingesetzt, wobei die Strömungsgeschwindigkeit derart einzustellen ist, daß an keiner Stelle des Katalysatorbettes eine Temperatur von 300°C überschritten wird. Dies wird im vorliegenden Fall bei Raumgeschwindigkeiten von 2000 h<sup>-1</sup> oder mehr erreicht. Die Vorheiztemperatur des Katalysatormaterials ist dabei auf Werte zwischen minimal 150°C und maximal 200°C zu begrenzen. Der Reaktionsdruck beträgt bei den angegebenen Bedingungen 1 bar absolut. Die Temperaturbegrenzung vermeidet eine ausgeprägte Kupfer-Agglomeration zu größeren Partikeln, was zu einem Aktivitätsverlust führen würde. Nach der Aktivierungsprozedur weist die Katalysatorschüttung im anschließenden Reaktionsbetrieb die größtmögliche Aktivität auf, die jeweils von der gewählten Betriebstemperatur abhängt.

Dabei ergibt sich, daß für einen Methanolumsatz von über 98% bei einer Reaktionsrohrlänge von maximal 160 cm eine Reaktortemperatur von mindestens 260° gewählt werden sollte. Geringere Reaktionstemperaturen erfordern längere Reaktionslaufwege und damit größere Reaktorrohrlängen. Mit den genannten Parametern wird durch den Reformierungsreaktor (4) gemäß Fig. 2 eine Dauerleistung von 10 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h mit einer Katalysatormasse von 1,3 kg erreicht, indem der Reaktor (4) eine integrale Katalysatorbelastung von ca. 8 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/kg<sub>kat</sub> h erlaubt. Für eine praktisch 100%ige Methanolkonversion ist in diesem Fall eine Reaktortemperatur von mindestens etwa 280°C erforderlich.

Weiter ergibt sich eine Ansprechzeit des Reaktors (4) bei Lastsprüngen von 10%, d.h. 1 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h, auf 100%, d.h. 10 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h, im Sekundenbereich, wie dies für den Einsatz in Elektrofahrzeugen erforderlich ist. Entscheidend für dieses Lastwechselverhalten ist ein optimaler Wärmehaushalt des Reaktors bei minimal

möglichem Katalysatorvolumen. Dabei kann der integrale Wärmeeintrag in den Reaktor (4) durch die Umpumpgeschwindigkeit des Thermokreislaufes in Verbindung mit dessen Heizleistung gesteuert werden.

Die thermoölgefüllte Kammer (6) des Reaktors (4) wird von einem mit Graphitdichtungen (11) versehenen Deckel (12) abgedeckt, der die U-Rohre (5) hält. Auf den Deckel (12) ist eine Haube (13) aufgesetzt, die neben dem Gaseinlaß und dem Gasauslaß nicht näher gezeigte Mittel zur steuerbaren Absperrung der einzelnen Reaktionsrohre (5) beinhaltet. Damit ist eine Betriebsführung möglich, bei der unter Vollast alle Reaktionsrohre (5) des Reaktors (4) gleichmäßig an- und durchströmt werden, während im Teillastbereich die An- und Durchströmung einzelner Reaktionsrohre durch die mechanischen Regelungsmittel abgedrosselt wird, während die verbleibenden Reaktionsrohre mit der Katalysatorbelastung des Vollastpunktes weiterbetrieben werden.

Bei allen technisch relevanten Betriebszuständen ergeben sich im Ausgangsgasgemisch des Reformierungsreaktors (4) CO-Konzentrationen, die deutlich oberhalb der Toleranzschwelle von ungefähr 50 ppm für PEM-Brennstoffzellen liegen, wie aus der in Fig. 1 angegebenen Gaszusammensetzung erkennbar. Da dieser Schwellwert reaktionstechnisch über die Reformierungsreaktion selbst nicht erreichbar ist, wird die CO-Konzentration in einem nachgeschalteten CO-Konverter (14) verringert, wie in Fig. 1 dargestellt. Dieser CO-Konverter (14) enthält ein TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru/RuO<sub>x</sub>-Katalysatormaterial mit einem Ru/RuO<sub>x</sub>-Anteil zwischen 2,0% und 4,0% und einer TiO<sub>2</sub>-Zusammensetzung von 75% Rutil und 25% Anatas zur Durchführung einer selektiven Methanisierung, d.h. Hydrierung, von CO im CO<sub>2</sub>-Überschuß als Tieftemperaturreaktion mit einer Maximaltemperatur von ca. 200°C sowie alternativ oder zusätzlich ein TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt-Katalysatormaterial mit einem Pt-Anteil zwischen 0,5% und 1,5% und ebenfalls einer TiO<sub>2</sub>-Zusammensetzung von 75% Rutil und 25% Anatas zur Bewirkung einer selektiven Oxidation von CO im H<sub>2</sub>-Überschuß als Tieftemperaturreaktion mit einer Maximaltemperatur von ca. 120°C. Die beiden Reaktionen können dabei je nach Bedarf einzeln oder gekoppelt vorgesehen sein. Beide Reaktionen sind stark exotherm, weshalb im CO-Konverter (14) eine streng isotherme Reaktionsführung oder eine instationäre Reaktorbetriebsweise mit periodisch wechselnder Gasströmungsrichtung verwendet wird. Diese Vorgehensweise ist alternativ zu einer Membrantechnik zu sehen, bei welcher der Wasserstoff im Ausgangsgasgemisch des Reformierungsreaktors mittels Diffusion durch eine Composite-Membranstruktur mit einer aktiven Trennschicht aus einer Palladiumlegierung, die eine Dicke von weniger als 20 nm aufweist, sowie einer angepaßten mikroporösen, keramischen oder metallischen Stützstruktur hindurch bei Temperaturen oberhalb von 250°C abgetrennt wird.

In jedem Fall stellt der CO-Konverter (14) ausgangsseitig ein wasserstoffreiches Gas zur Verfügung,

dessen CO-Konzentration unter 50ppm liegt. Bezugnehmend auf Fig. 1 wird dieses wasserstoffreiche Gas einem Wärmetauscher (15) zugeführt, der das Gas auf ca. 80°C abkühlt und einer bei dieser Temperatur sowie bei einem Druck von ca. 2bar arbeitenden PEM-Brennstoffzelle (16) zuführt, der außerdem Luftsauerstoff zugeführt wird. Die Brennstoffzelle (16) ermöglicht eine H<sub>2</sub>-Umsetzung von etwa 80%.

Die Anlage von Fig. 1 eignet sich aufgrund ihres kompakt realisierbaren Aufbaus bei optimierter Verfahrensdurchführung insbesondere für den Einsatz in Elektrofahrzeugen mit PEM-Brennstoffzellen und Methanolspeicher.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung eines wasserstoffreichen, kohlenmonoxidarmen Gases, insbesondere für die Speisung von Niedertemperatur-Brennstoffzellen in Elektrofahrzeugen, bei dem

- aus Methanol ein wasserstoffreiches Gasgemisch mittels einer Methanolreformierungsreaktion unter Verwendung eines Cu/ZrO<sub>2</sub>- oder Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>-Katalysatormaterials erzeugt und
- in einem nachgeschalteten Prozeß Kohlenmonoxid aus dem wasserstoffreichen Gasgemisch bis auf eine Konzentration von weniger als etwa 100ppm entfernt wird,
- dadurch gekennzeichnet, daß**
- die Kohlenmonoxidentfernung in dem nachgeschalteten Prozeß mittels selektiver Methanisierung unter Verwendung eines TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru/RuO<sub>x</sub>-Trägerkatalysatormaterials mit einem Ru/RuO<sub>x</sub>-Anteil zwischen 2% und 4% und einer TiO<sub>2</sub>-Zusammensetzung von 75% Rutil und 25% Anatas und/oder mittels selektiver Oxidation unter Verwendung eines Pt- und TiO<sub>2</sub>-haltigen Katalysatormaterials erfolgt

2. Verfahren nach Anspruch 1, weiter **dadurch gekennzeichnet, daß**

zur Bereitstellung der Cu-Komponente des in einem Reaktorbett eines Methanolreformierungsreaktors vorliegenden Katalysatormaterials für die Methanolreformierungsreaktion CuO in den Reformierungsreaktor eingebracht und anschließend mittels Durchleiten eines N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemisches mit einem H<sub>2</sub>-Gehalt zwischen 5% und 20% zu elementarem Cu reduziert wird, wobei die Strömungsgeschwindigkeit des N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemisches so gewählt wird, daß die Temperatur an jeder Stelle des Katalysatorbettes nicht über 300°C ansteigt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, weiter **dadurch gekennzeichnet, daß**

für die selektive Oxidation ein TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt-Trä-

gerkatalysatormaterial mit einem Pt-Anteil zwischen 0,5% und 1,5% und einer TiO<sub>2</sub>-Zusammensetzung von 75% Rutil und 25% Anatas verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, weiter **dadurch gekennzeichnet, daß**

die selektive Methanisierung bei Temperaturen unterhalb 200°C und/oder die selektive Oxidation bei Temperaturen unterhalb 120°, jeweils mittels instationärer Reaktionsführung mit periodisch wechselnder Strömungsrichtung durchgeführt werden.

5. Vorrichtung zur Gewinnung eines wasserstoffreichen, kohlenmonoxidarmen Gases, insbesondere für die Speisung von Niedertemperatur-Brennstoffzellen in Elektrofahrzeugen, mit

- einem Methanolreformierungsreaktor (4) und
- einem dem Methanolreformierungsreaktor nachgeschalteten CO-Konverter (14),
- dadurch gekennzeichnet, daß**
- der CO-Konverter (14) zur Durchführung einer selektiven Methanisierung und/oder einer selektiven Oxidation des Kohlenmonoxids eingerichtet ist und zur selektiven Methanisierung ein TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru/RuO<sub>x</sub>-Trägerkatalysatormaterial mit einem Ru/RuO<sub>x</sub>-Anteil zwischen 2% und 4% und einer TiO<sub>2</sub>-Zusammensetzung von 75% Rutil und 25% Anatas bzw. zur selektiven Oxidation ein TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt-Trägerkatalysatormaterial mit einem Pt-Anteil zwischen 0,5% und 1,5% und einer TiO<sub>2</sub>-Zusammensetzung von 75% Rutil und 25% Anatas enthält und jeweils instationär mit periodisch wechselnder Strömungsrichtung bei Temperaturen unterhalb von 200°C für die selektive Methanisierung bzw. unterhalb von 120° für die selektive Oxidation betrieben wird.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, weiter **dadurch gekennzeichnet, daß**

- der Methanolreformierungsreaktor (4) als Rohrbündelreaktor mit einer U-Rohrbündelanordnung (5) für eine integrale Katalysatorbelastung zwischen 1Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/kg<sub>katal</sub>h und 10Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/kg<sub>katal</sub>h und eine Methanolumsatzrate von wenigstens 98% ausgelegt ist, wozu
- das wenigstens eine Rohr (5) der Rohrbündelanordnung einen Innendurchmesser zwischen 1cm und 2,5cm aufweist, von einer Temperierfluidströmung (7) umgeben ist und eine Katalysatorpelletschüttung enthält, deren mittlerer Pelletdurchmesser zwischen 1/5 und 1/10 des Rohrinneindurchmessers beträgt.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, weiter  
dadurch gekennzeichnet, daß  
das wenigstens eine Rohr (5) der Rohrbündelan-  
ordnung auf seiner dem Temperierfluid (7) zuge-  
wandten Seite mit Wärmeübertragungsrippen (10) 5  
und/oder auf der dem Katalysatormaterial zuge-  
wandten Seite mit Wärmeleitungsstegen versehen  
ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

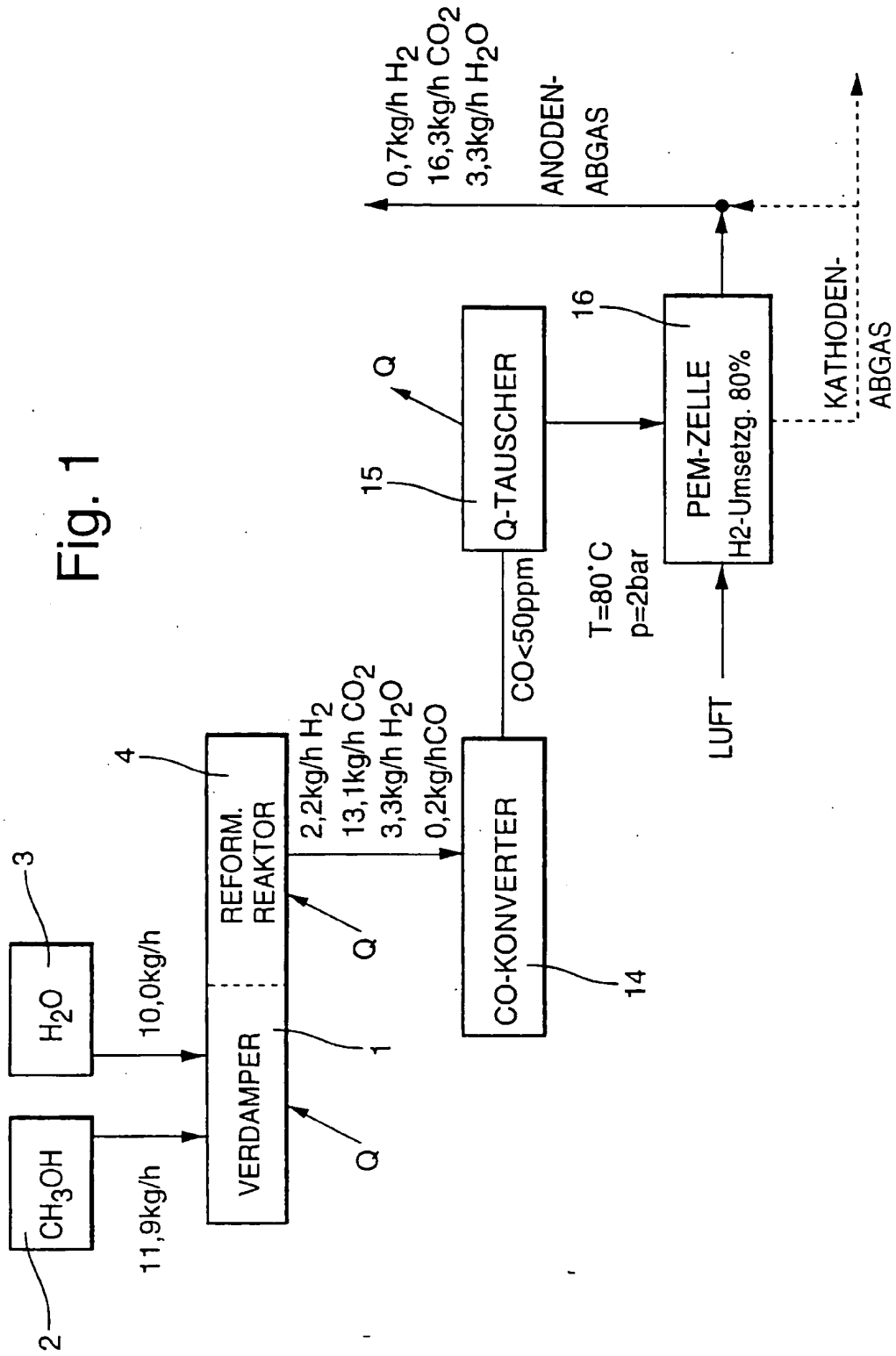
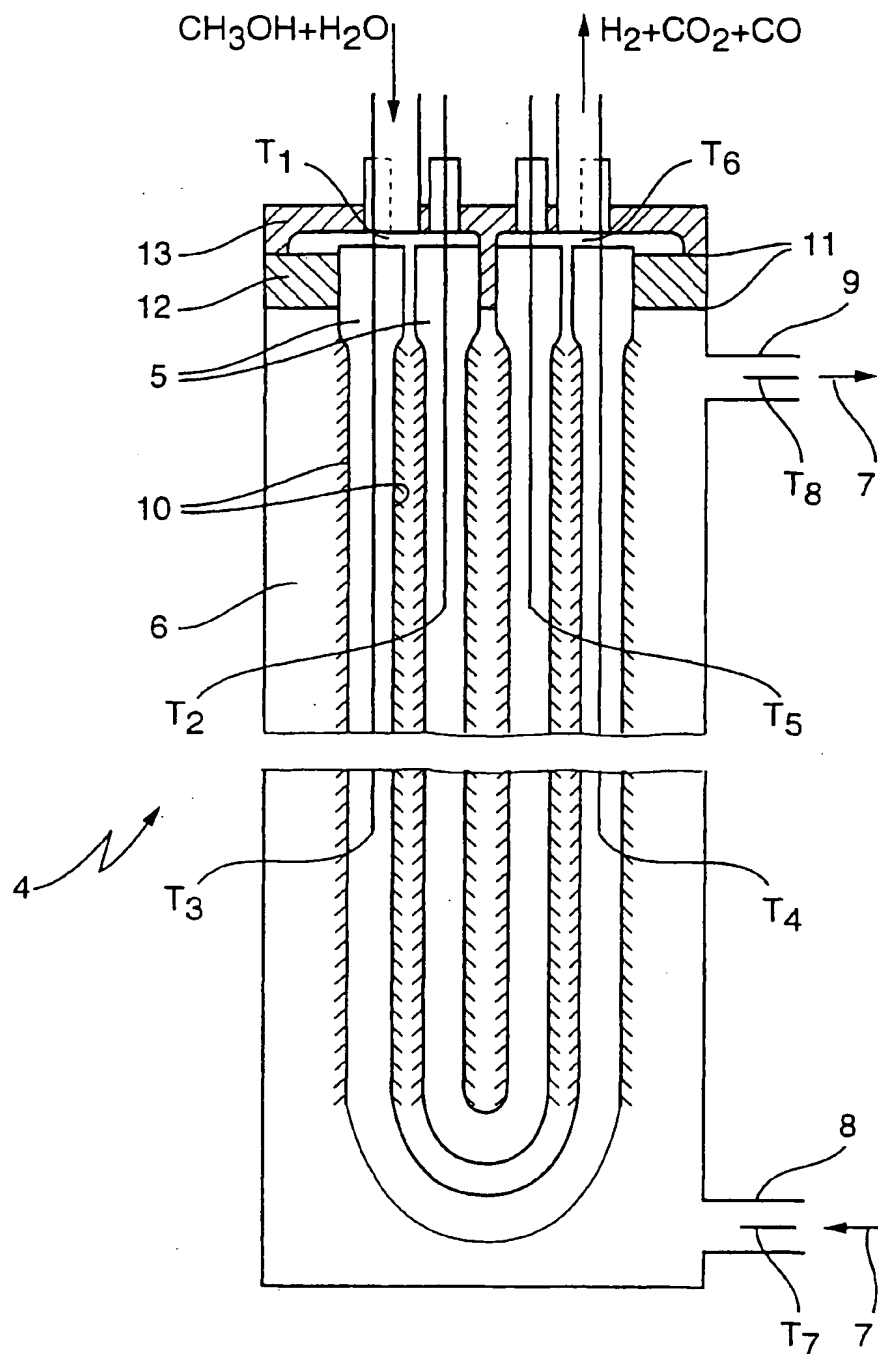


Fig. 2







Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 12 0060

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	CONVERSION TECHNOLOGIES (CONTINUED), ELECTROCHEMICAL CONVERSION, BOSTON, AUG. 4 - 9, 1991, Bd. 3, 4. August 1991, INSTITUTE OF ELECTRICAL AND ELECTRONICS ENGINEERS, Seiten 642-649, XP000299778 AMPHLETT J C ET AL: "SOME DESIGN CONSIDERATIONS FOR A CATALYTIC METHANOL STEAM REFORMER FOR A PEM FUEL CELL POWER GENERATING SYSTEM" * Seite 642 - Seite 643 * * Seite 647 *	1,5	C01B3/58 C01B3/32 H01M8/06
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 099 (E-724), 8. März 1989 & JP 63 274063 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 11. November 1988, * Zusammenfassung *	1,5	
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 20, 20. Mai 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 187929, S. KASAOKA ET AL.: "Reaction performance of methanol reforming with steam over various impregnated and coprecipitated copper catalysts" XP002030506 * Zusammenfassung * & KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU, Bd. 17, Nr. 2, 1991, JAPAN, Seiten 288-296, --- -/--	1,5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)  C01B H01M C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschließdatum der Recherche <b>6. Mai 1997</b>	Prüfer <b>Van der Poel, W</b>
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 150 (01.92) (P4/C6)



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 12 0060

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE				
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)	
Y	US 4 847 231 A (GRAETZEL MICHAEL ET AL) 11.Juli 1989 * Spalte 2, Zeile 11 - Zeile 49 * * Spalte 2, Zeile 67 - Spalte 3, Zeile 36 * * Beispiele *	1,5		
A	EP 0 306 945 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 15.März 1989 * Seite 2, Zeile 21 - Zeile 42 * * Seite 4, Zeile 15 - Zeile 20 * * Beispiele 2-5 *	1,3		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 030 (C-1018), 20.Januar 1993 & JP 04 250851 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD), 7.September 1992, * Zusammenfassung *	1,5		
A	EP 0 650 922 A (DAIMLER BENZ AG) 3.Mai 1995 * das ganze Dokument *			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	DE 44 20 753 A (DAIMLER BENZ AG) 21.September 1995 * das ganze Dokument *	5-7		
A	US 4 865 624 A (OKADA HIDETAKE) 12.September 1989 * das ganze Dokument *	1,5-7		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt				
Recherchemat		Prüfer		
DEN HAAG		Van der Poel, W		
Abschlußdatum der Recherche				
6.Mai 1997				
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE				
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : mündliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus andern Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				

EPO FORM 1503 (01.92) (P4/C03)